

10

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-244630  
(43)Date of publication of application : 31.10.1991

(51)Int.Cl. C08G 61/00  
H05B 33/14

(21)Application number : 02-043930 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD  
(22)Date of filing : 23.02.1990 (72)Inventor : NAKANO TSUYOSHI  
DOI HIDEJI  
NOGUCHI MASANOBU  
ONISHI TOSHIHIRO

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an organic electroluminescent element which can be easily formed into a thin film and has a large area and a high luminous efficiency by using a conjugated polymer having specified repeating units as a luminescent layer.

CONSTITUTION: An organic electroluminescent element having a luminescent layer between a pair of electrodes at least one of which is transparent or translucent, wherein a conjugated polymer having repeating units of the formula (wherein Ar is a 6C or higher aromatic hydrocarbon group or a ring-substituted group derived by introducing 1-2 substituents of 1-22C hydrocarbon groups or 1-22C alkoxy groups into the aromatic hydrocarbon group) is used as the luminescent layer. When this polymer is used as a luminescent material, an organic electroluminescent element which can be easily formed into an even thin film by spin coating or casting and has a large area and a high luminous efficiency can be obtained. It can be desirably used as a surface illuminant as a backlight or a device such as a flat panel display.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑯ 公開特許公報 (A)

平3-244630

① Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 08 G 61/00  
H 05 B 33/14

識別記号 庁内整理番号  
N L F 8215-4 J  
8815-3 K

④ 公開 平成3年(1991)10月31日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

④ 発明の名称 有機エレクトロルミネッセンス素子

② 特 願 平2-43930

② 出 願 平2(1990)2月23日

② 発 明 者	中 野 強	茨城県つくば市北原6番	住友化学工業株式会社内
② 発 明 者	土 居 秀 二	茨城県つくば市北原6番	住友化学工業株式会社内
② 発 明 者	野 口 公 信	茨城県つくば市北原6番	住友化学工業株式会社内
② 発 明 者	大 西 敏 博	茨城県つくば市北原6番	住友化学工業株式会社内
⑦ 出 願 人	住友化学工業株式会社	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号	
④ 代 理 人	弁理士 諸 石 光 熙	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

有機エレクトロルミネッセンス素子

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層として、一般式



(A rは炭素数6以上の芳香族炭化水素基、あるいは該芳香族炭化水素基に炭素数1〜22の炭化水素基、または炭素数1〜22のアルコキシ基を1ないし2個置換した炭置換体基を設す。)

で示される繰り返し単位を有する共役系高分子を用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものであり、詳しくは、作製方法が簡便

で安価な各種表示装置の発光体として用いられる有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

〔従来の技術〕

有機蛍光材料を用いたエレクトロルミネッセンス素子(以下Eし素子という)は、無機Eし素子にくらべ、駆動電圧が低くて輝度が高く、どのような色の発光も容易に作るということができるといった特徴があり、多くの試みが報告されていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

これまで報告されてきた有機物Eし素子は発光層を真空中で蒸着することにより作製していた。

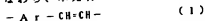
しかしながら、真空蒸着法では大量生産に向かず、また大面積の素子を作製するには限度があった。また、Eし素子をLCDなどの非発光性のバックライト照明として用いる場合、大面積化の要求は大きく、大量生産も必要である。ところが、これまでよく用いられているトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムやアントラセン等の有機物低分子蛍光物質を発光層に用いた場合、単独

の物質では塗布による薄膜化は容易ではない。したがって、E.L.素子のために薄膜を製作しようとすると、真空蒸着法等、限られた製膜方法しか取り得なかった。また、ポリビニルカルbazoolを代表とした高分子半導体にペリレンやトリフェニルブタジエンなどの蛍光物質を分散させたものをスピコンティングしてE.L.素子の発光層にする試みがある(Polymer, 24, 1748(1983))が、膜の強度や均一な発光面を得るのに問題がある。

【課題を解決するための手段】

従来、導電性高分子として検討されている共役系高分子の中で蛍光を示すものがあることに着目して鋭意検討した結果、共役鎖の短いものを発光材料として用いると、スピコンティング法やキャスト法等によって簡単に薄膜化が可能で、しかも大面積で発光効率の高いE.L.素子が得られることを見出し、本発明に到達した。

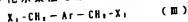
すなわち、本発明は、一般式(Ⅰ)



(Aは炭素数6以上の芳香族炭化水素基、あ

Bのアルキル基、X'は対イオン)を表す。)で示されるモノマーを水溶液中、約0℃でアルカリと反応させることにより得られる鎖にスルホニウム塩を有する共役系高分子の中間体、それをアルコール溶液と反応させることにより得られるアルコキシ基を鎖に有する高分子中間体、あるいはスルホニウム塩を有する共役系高分子の中間体に芳香族スルホン酸を鎖に有する高分子中間体を熱処理することにより一般式(Ⅰ)に示される共役系高分子を得ることができる。

次に、特開昭59-199746号公報に記載の脱ハロゲン化水素法では一般式(Ⅲ)



(Aは炭素数6以上の芳香族炭化水素基、または炭素数4以上のヘテロ環芳香族炭化水素基、X<sub>1</sub>はハロゲンを表す。)

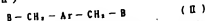
で示されるジハロゲン化合物を溶液中で、i-ブトキシカルリウムなどのアルカリにより縮重合することにより一般式(Ⅰ)の共役系高分子を得るこ

ろいは該芳香族炭化水素基に炭素数1~22の炭化水素基(または炭素数1~22のアルコキシ基を1ないし2個置換した核置換体基を表す。)で示される繰り返し単位を有する共役系高分子を発光層として用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子(以下有機E.L.素子と呼称する。)を提供することにある。

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明の有機E.L.素子の発光層として用いる一般式(Ⅰ)に示す共役系高分子の合成法は特に限定されないが、例えば以下に述べるようないくつかの方法を用いることができる。

特開昭59-199746および特開平1-254734号公報に記載されているスルホニウム塩分解法では一般式(Ⅱ)



(Aは炭素数6以上の芳香族炭化水素基、または炭素数4以上のヘテロ環芳香族炭化水素基、Bは



[R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は炭素数1~

とができる。

Wittig反応法では、上記一般式(Ⅲ)で示されるジハロゲン化合物にトリフェニルホスフィンなどを作用させ、ホスホニウム塩としてこれをジアルデヒド化合物(CHO-Ar-CHO, Arは上記のものと同様)を反応させて一般式(Ⅰ)の共役系高分子が得られる。

以上の合成方法のうちで、スルホニウム塩分解法、脱ハロゲン化水素法が、発光材料により適した、重合度が比較的高く、共役鎖長の比較的短い共役系高分子が得られるので好ましい。

上記の共役系高分子中の炭素数6以上の芳香族炭化水素基としては炭素数6以上の芳香環化合物、あるいはその核置換体基が好ましい。炭素数6以上の芳香環化合物としてはp-フェニレン、2,6-ナフタレンジル、5,10-アントラセンジイルが例示され、好ましくはp-フェニレンである。核置換芳香族炭化水素基としては炭素数1~22の炭化水素基または炭素数1~22のアルコキシ基を1ないし2個核置換したものが好適に用いられる。

置換基である炭素数1~22の炭化水素基置換基としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ラウリル、オクタデシル基などが例示される。また、炭素数1~22のアルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ラウリルオキシ、オクタデシルオキシ基などが例示される。置換換芳香族基については、より具体的にはモノメチル-p-フェニレン、モノメトキシ-p-フェニレン、2,5-ジメチル-p-フェニレン、2,5-ジメトキシ-p-フェニレン、モノエチル-p-フェニレン、2,5-ジエトキシ-p-フェニレン、2,5-ジエチル-p-フェニレン、モノブチル-p-フェニレン、モノブチル-p-フェニレン、2,5-ジブチル-p-フェニレン、2,5-ジヘプチル-p-フェニレン、2,5-ジヘブチル-p-フェニレン、2,5-ジオクチル-p-フェニレン、2,5-ジオクトキシ-p-フェニレン、2,5-ジ

ラウリル-p-フェニレン、2,5-ジラウリルオキシ-p-フェニレン、2,5-ジステアリアル-p-フェニレン、2,5-ジステアリアルオキシ-p-フェニレン等が例示される。

p-フェニレン、p-フェニレン核置換体が発光輝度の高い有機ELを与えるので好ましい。

使用する一般式(1)の共役系高分子をスピンコート法あるいはキャスト法で均一な薄膜を得るにはその分子量は十分高いことが必要である。重合度は5以上であり、より好ましくは10~50000である。具体的にはゲルパーミエションクロマトグラフィーによる分子量測定において分子量2800の標準ポリスチレンに相当する溶媒溶出位置以前に溶出する高分子量を有するものがより効果的である。

スルホニウム塩分解法で得られる高分子中間体を用いる場合には、共役系高分子に転換するために側鎖の脱離処理を行う。脱離処理として光エネルギー、熱を与える方法が一般的であるが、加熱処理が好ましい。側鎖の熱脱離処理によって共役

鎖長を形成させる際、熱処理温度によって共役鎖長を規定できる。すなわち、ある一定の温度以下であれば熱処理温度が高いほど共役鎖長が長くなる。したがって熱処理温度としては共役鎖長を調節するため、一般的に、発光材料として用いる場合は比較的共役鎖長が短い方が好ましいので低温加熱処理を行うのが好ましい。具体的な熱処理温度例としてポリ-p-フェニレンビニレンスルホニウム塩中間体を挙げると、発光材料として用いる場合は室温~200℃で熱処理を行うのが好ましい。熱処理時間については、側鎖の脱離反応が起こる時間であれば特に制限はなく、一般的には10分~20時間、好ましくは30分~8時間程度である。熱処理する際の雰囲気については、高分子フィルムの変質が起こらない雰囲気、特に酸素、空気による酸化反応が起こらない雰囲気であれば特に限定されず、一般的にはN<sub>2</sub>、Ar、He等の不活性ガス雰囲気であり、また真空中あるいは不活性媒体中であってもよい。

高分子中間体スルホニウム塩の対イオンX<sup>-</sup>につ

いては、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>等のハロゲンイオン、さらにそのハロゲンイオンを置換することによって、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、p-トルエンスルホン酸イオン等の化合物イオンとすることもできる。対イオンの種類によって高分子中間体スルホニウム塩の性質は異なり、ハロゲンイオンを例にとればCl<sup>-</sup>よりもBr<sup>-</sup>が対イオンである方が熱脱離反応が起きやすい。対イオンがBF<sub>4</sub><sup>-</sup>の場合にはN,N-ジメチルホルムアミド等の有機溶媒可溶となり、p-トルエンスルホン酸イオンの場合には高分子スルホニウム塩中間体側鎖をアルコキシ基化することが可能である。

本発明の元素素子の構造を第1図に示す。EL素子の製造過程で用いる透明な薄膜電極としては導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。この電極の材料として具体的には、インジウム・スズ・オキシド(ITO)、酸化スズ(NESA)、Au、Pt、Ag、Cu等が用いられ、膜厚としては50Å~1μm程度、好ましくは、100Å~500Å程度であり、作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、メッキ法などが用い

られる。

上記の共役系高分子の発光層は、一般式(1)で示される高分子中間体の溶液を電極上にスピニング法、キャスト法で薄膜を形成することができる。また、共役系高分子自体が溶媒に可溶な場合は、共役系高分子の溶液を同様にして薄膜を形成することである。

発光層の膜厚は特に限定されないが、たとえば50 $\mu$ m $\sim$ 10 $\mu$ m、電流密度を上げて発光効率を上げるために好ましくは100 $\mu$ m $\sim$ 1 $\mu$ mである。

本発明の有機EL素子は例えば第1図で示すように、透明基板1上に前記の透明電極2、共役系高分子の発光層3、電極4を順次設けることにより得られるが、より発光効率を上げる目的で電荷輸送層を該発光層の片側または両側に設ける、すなわち、透明電極上に(発光層/電荷輸送層)、(電荷輸送層/発光層)または(電荷輸送層/発光層/電荷輸送層)を設ける構造をとることもできる。

電荷輸送層としては、例えば特開昭59-194393

号公報等に記載の公知の化合物を用いることができる。具体的に、 $\alpha$ -ナフthalen-1-ylメチル誘導体、ペリレン誘導体等が好ましく挙げられる。さらにポリ-2,5-チエニレンビニレン等の共役系高分子等も用いることができる。

本発明のEL素子の電子注入陰極の材料としては、Al、In、Mg、Mg-Ag合金、In-Ag合金、グラファイト薄膜等のイオン化エネルギーの小さい金属が好ましく用いられる。膜厚は50 $\text{\AA}$  $\sim$ 1 $\mu$ mの素子をできる限り薄くするために好ましくは、500 $\text{\AA}$  $\sim$ 1000 $\text{\AA}$ で、作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法等が用いられる。

(発明の効果)

本発明のEL素子における発光層は熱的に安定であり、共役系高分子中間体あるいは共役系高分子は有機溶媒に可溶であり成形性に富み、素子作製が容易に行える。

本発明によるEL素子によれば、バックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の装置として好適に使用される。

#### [実施例]

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。

#### 実施例 1

特開平1-79217号公報に記載の方法に従い、2,5-ジヘプテチルオキシ- $\pi$ -ケシリレンジプロミドを1-ブチルセリウムで重合させて、ポリ-2,5-ジヘプテチルオキシ- $\pi$ -フェニレンビニレン(HO-PPV)を得た。このクロロホルム溶液を、ITO薄膜をスパッタリングによって200 $\text{\AA}$ の厚みで付けたガラス基板上に回転数2000rpmのスピンコーティング法により1000 $\text{\AA}$ の厚みで塗布し、発光層とした。さらに、その上にAl $\delta$ 電極を蒸着によって1000 $\text{\AA}$ の厚みで作製した。ITO電極、Al $\delta$ 電極には銀ペーストで端子をとり、エポキシ樹脂で固定した。

作製した有機EL素子に、電圧40Vを印加したところ、2.5 $\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で、輝度0.06cd/ $\text{m}^2$ の黄橙色の発光が確認された。発光スペク

ルのピーク波長は580nmでHO-PPVスピニング薄膜の蛍光のスペクトルと一致していた。また、発光強度は電流密度に比例して増加した。

#### 実施例 2

特開平1-9221号公報に記載の方法に従い、2,5-チエニレンジスルホンニウムプロミドをアルカリで重合し、メタノールと反応させてポリ-2,5-チエニレンビニレン(PTV)の中間体であるポリ-2,5-チエニレンメチルセチレンを得た。ITO薄膜をスパッタリングによって200 $\text{\AA}$ の厚みで付けたガラス基板上に、得られたPTV中間体のN,N'-ジメチルホルムアミド(以下DMF)溶液を回転数2000rpmのスピンコーティング法により700 $\text{\AA}$ の厚みで塗布した。その後、N $\delta$ で200 $^{\circ}$ C、2時間熱処理した。熱処理することによりPTV中間体の膜厚は400 $\text{\AA}$ に減少していた。ここで、紫外吸収スペクトルを測定したところ1100nm $\delta$ の中間体特有の吸収ピークがなくなっていたことからPTV構造を確認し、電荷輸送層とした。

次いで、特開昭59-199746の記載に従い、P-

キシリレンビス（ジエチルスルホニウムプロマイド）を水溶液中、水酸化ナトリウム水溶液を滴下して重合し、ポリ-p-フェニレンビニレン（以下PPV）の中間体であるポリ-p-フェニレンビス（ジエチルスルホニウムプロマイド）エチレン（以下PPV中間体）水溶液を得た。

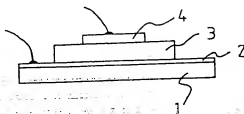
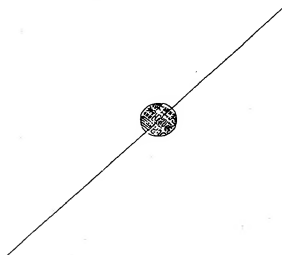
その上に、上記PPV中間体水溶液を回転数2000rpmでスピンコーティングした。このときの膜厚は500Åであった。その後、N<sub>2</sub>中で120℃、2時間熱処理を行った。熱処理後の膜厚は400Åであり、赤外吸収スペクトルによって、PPV構造が完全には形成されず、一部中間体構造が残っていることを確認した。さらに、その上に実施例1と同様にしてA1電極を蒸着して、素子を完成させた。

作製した2層積層型素子に、電圧20Vを印加したところ25mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、輝度0.05cd/m<sup>2</sup>の黄色の発光が観察された。発光スペクトルのピーク波長は550nmで、PPV中間体スピンコート薄膜の蛍光のスペクトルと一致していた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明における有機エレクトロルミネセンス素子の一実施例の概念的な断面構造を表す図である。

1……透明基板、2……透明電極、3……発光層、4……電極



第 1 図

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成10年(1998)10月6日

【公開番号】特開平3-244630  
 【公開日】平成3年(1991)10月31日  
 【年通号数】公開特許公報3-2447  
 【出願番号】特願平2-43930  
 【国際特許分類第6版】

C08C 61/00 NLF

H05B 33/14

【F I】

C08C 61/00 NLF

H05B 33/14

手続審正書(目録)

平成9年2月27日

特許庁長官殿

1. 事件の概況

平成2年特許審判043930号

2. 発明の名称

有機エレクトロルミネッセンス素子

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市中央区北浜町丁目5番33号

名称 (株)住友化学工業株式会社

代表者 森 興隆

4. 代理人

住所 大阪市中央区北浜町丁目5番33号

名称 住友化学工業株式会社内

氏名 井澤士(特許) 久保山 隆

5. 補正により増加する請求項の数 3

6. 補正の対象

明細書全文

7. 補正の内容

別紙の通り

要約

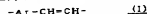
明 細 書

1. 発明の名称

有機エレクトロルミネッセンス素子

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層として、一般式(1)



(A rは炭素数6以上の芳香族炭化水素基、あるいは芳香族炭化水素基に炭素数1~22の炭化水素基、または炭素数1~22のアルコキシ基を1ないし2個置換した炭素鎖である。あるいは炭素数4以上のヘテロ置芳香族炭化水素基を有する。)で表される繰り返し単位を有し、下式一般式(1)1)



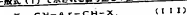
(A rは前記の定義と同じであり、Bは



(R、およびR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は炭素数1~8のアルキル基、X<sup>-</sup>は対イオンを表す。)

(2) 除されるモノマーをアルカリと反応させることにより得られる側鎖にスルホニウム基を有する有機高分子の半固体、またはそれをアルコール溶液と反応させることにより得られるアルコキシ基を側鎖に有する高分子の固体、またはスルホニウム基を有する有機高分子の半固体に芳香族炭素を含有する高分子を重量比20.0未満で混合することにより得られるスルホニウム基を側鎖に有する高分子の固体を重量比20.0未満で混合することにより得られる有機エレクトロルミネッセンス素子。

(3) 少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層として、請求項1記載の一般式(1)で表される繰り返し単位を有し、一般式(1)1)



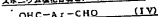
(A rは前記の定義と同じであり、X<sub>1</sub>はハロゲンを表す。)



(2)

で示されるジハロゲン化合物をアルカリを用いて反応させて得られる共役共重合分子を含む溶液を用いることを特徴とする有機エレクトロルミナッセンス素子。

(3) 少なくとも一方が透明または半透明である、対角電極に発光層を有する有機エレクトロルミナッセンス素子において、発光層として、請求項1記載の有機エレクトロルミナッセンス素子の一種、またはその変形体を用いることを特徴とする。前記の一般式(1)で示される繰り返し単位を有し、請求項2記載の一般式(1)で示されるジハロゲン化合物によりアルカリホスフィンを用いて得られる共重合分子を含む溶液と、一般式(1V)の化合物と、一般式(1V)の化合物と、



(Arは炭素原子における置換基と同じであり、Xはハロゲンを表す。)

で示されるジアルデヒド化合物とを重合して得られる共役共重合分子を含む溶液を用いることを特徴とする有機エレクトロルミナッセンス素子。

(4) 発光層に含まれる共役共重合分子が、p-フェニレン、m-フェニレン、p-ナフタレンジイル、炭素数1〜22のアルキル基が二つないし二個置換したp-フェニレン、炭素数1〜22のアルコキシ基が二つないし二個置換したp-フェニレン、炭素数1〜22のアルキル基が二つないし二個置換した、m-ナフタレンジイル、および炭素数1〜22のアルコキシ基が二つないし二個置換した、m-ナフタレンジイルからなる群から選ばれた基を少なくとも一つ含む二つを有する請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミナッセンス素子。

### 3. 発明の詳細な説明

(発明の利便的効果)

本発明は、有機エレクトロルミナッセンス素子に関するものであり、詳しくは、作製方法が簡便で安価な各種表示装置の発光体として用いられる有機エレクトロルミナッセンス素子に関するものである。

(従来の技術)

有機発光材料を用いたエレクトロルミナッセンス素子(以下E.L.素子という)は、通常E.L.素子に比べて、駆動電圧が高く、輝度が低く、どのような色の発光も容易に作ることができるという特徴があり、多くの利点が報告されている。

(発明の解決しようとする課題)

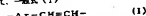
これまで報告されてきた有機物E.L.素子は発光層を真空中で駆動することによ

り作製していた。しかしながら、真空装置では大量生産に向かず、また大面積の素子を作製するには困難であった。また、E.L.素子をICDなどの非発光性のバックライト照明として用いる場合、大面積の装置は太く、大量生産も困難である。ところが、これまでよく用いられていたトリスメチロキシベンゼン(アルミニウムやマンガン等の有機希土類元素の有機物質を発光層に用いる場合)、単結の物質では発光率は室温では低い。したがって、E.L.素子のために発光を促進しようとする、真空装置法、蒸気法などの方法が取り得るが、また、ポリビニルカルバゾールを代用とした高圧で半導体ベリリウムトリフルオロバジゲンなどの発光物質を分散させたものをエポキシ樹脂で封止してE.L.素子の発光層とする試みがある(Foray, 24, 748(1993))が、発光の強度が均一な発光を得るのに困難がある。

(課題を解決するための手段)

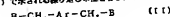
従来、有機素子分として提供されている共役共重合分子の中で発光を示すものがあることに着目して研究された結果、共役鎖の短いものを発光材料として用いると、エポキシ樹脂で封止した素子に比べて発光に著しい増大が認められ、また大面積で発光層を得る高いE.L.素子が得られることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、(1)少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に発光層を有する有機エレクトロルミナッセンス素子において、発光層として、一般式(1)



(Arは炭素数8以上の芳香族炭化水素、あるいは芳香族炭化水素基に炭素数1〜22の置換基、または炭素数1〜22のアルコキシ基を1ないし2個置換した炭化水素、あるいは炭素数4以上のヘテロ芳香族炭化水素基を表す。)

(2) で示される繰り返し単位を有し、下記一般式(1I)



(Arは前記の定義と同じであり、Bは

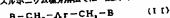


ンジイル、および炭素数1〜22のアルコキシ基が二つないし二個置換した、m-ナフタレンジイルからなる群から選ばれた基を少なくとも一つ含む前記(1)〜(3)のいずれかに記載の有機エレクトロルミナッセンス素子に係るものである。

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明の有機E.L.素子の発光層として用いる一般式(1)に示す共役共重合分子の合成法としては、以下に述べた方法を用いる。

特開昭59-199746および特開平1-264734号公報に記載されているスルホニウム塩法は一般式(1I)



(Arは炭素数8以上の芳香族炭化水素、あるいは芳香族炭化水素基に炭素数1〜22の置換基、または炭素数1〜22のアルコキシ基を1ないし2個置換した炭化水素、あるいは炭素数4以上のヘテロ芳香族炭化水素基を表す。)

Bは



(R<sub>1</sub>,およびR<sub>2</sub>は、炭素数1〜8のアルキル基、X<sup>-</sup>は対イオンを表す。)

で示されるモノマーを水溶液中、約20℃でアルカリと反応させることにより得られる例にスルホニウム塩を有する共役共重合分子の形成、それをアルコキシ基と反応させることにより得られるアルコキシ基を有する高分子中間体、あるいはスルホニウム塩を有する共役共重合分子と芳香族スルホニウム塩を反応させることにより得られるスルホニウム塩を有する高分子中間体を処理することにより一般式(1I)に示される共役共重合分子を得ることができる。

次に、特開昭59-199746号公報に記載の酸ハロゲン化水素法では一般式(1I)



(Arは、前記の定義と同じであり、Xはハロゲンを表す。)

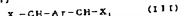
(Arは、前記の定義と同じであり、Xはハロゲンを表す。)

で示されるジハロゲン化合物と有機物とを反応させて、エポキシ樹脂やエポキシ樹脂により封止することにより一般式(1)の共役共重合分子を得ることができる。

(R<sub>1</sub>,およびR<sub>2</sub>は、炭素数1〜8のアルキル基、X<sup>-</sup>は対イオンを表す。)

で示されるモノマーをアルカリと反応させることにより得られる例にスルホニウム塩を有する共役共重合分子の形成、またはそれをアルコキシ基と反応させることにより得られるアルコキシ基を有する高分子中間体、またはスルホニウム塩を有する共役共重合分子と芳香族スルホニウム塩を反応させることにより得られるスルホニウム塩を有する高分子中間体と室温以上200℃未満で処理することにより得られる共役共重合分子を含む溶液は有機エレクトロルミナッセンス素子に係るものである。

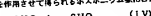
また、本発明は、(2)少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に発光層を有する有機エレクトロルミナッセンス素子において、発光層として、前記(1)記載の一般式(1)で示される繰り返し単位を有し、一般式(1I)



(Arは前記(1)における定義と同じであり、X<sub>1</sub>はハロゲンを表す。)

で示されるジハロゲン化合物をアルカリを用いて反応させて得られる共役共重合分子を含む溶液を用いる有機エレクトロルミナッセンス素子に係るものである。

また、本発明は、(3)少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に発光層を有する有機エレクトロルミナッセンス素子において、発光層として、前記(1)記載の一般式(1)で示される繰り返し単位を有し、前記(2)記載の一般式(1I)で示されるジハロゲン化合物によりアルカリホスフィンを用いて得られる共重合分子を含む溶液と、一般式(1V)



(Arは前記(1)における定義と同じであり、X<sub>1</sub>はハロゲンを表す。)

で示されるジアルデヒド化合物とを重合して得られる共役共重合分子を含む溶液を用いる有機エレクトロルミナッセンス素子に係るものである。

また、本発明は、(4)発光層に含まれる共役共重合分子が、p-フェニレン、炭素数1〜22のアルキル基が二つないし二個置換したp-フェニレン、炭素数1〜22のアルコキシ基が二つないし二個置換したp-フェニレン、炭素数1〜22のアルキル基が二つないし二個置換した、m-ナフタレンジイル、炭素数1〜22のアルコキシ基が二つないし二個置換した、m-ナフタレンジイル、および炭素数1〜22のアルコキシ基が二つないし二個置換した、m-ナフタレンジイルからなる群から選ばれた基を少なくとも一つ含む二つを有する請求項1〜3のいずれかに記載の有機エレクトロルミナッセンス素子。



(4)

8

、電荷を逐層とした。次いで、特開昭59-199146の記載に従い、D-キシリレンビス（ジエチルスルホニウムブロマイド）を水溶液中、水酸化ナトリウム水溶液を添加して重合し、ポリ- $\alpha$ -フェニルピビレン（以下P P V）の中間体であるポリ- $\alpha$ -フェニルピビレン（ジエチルスルホニウムブロマイド）エチレン（以下P P V中間体）液膜を得た。

その上に、上記P P V中間体水溶液を回転数1040rpmでスピニングした。このときの膜厚は500 Åであった。その後、N<sub>2</sub>中で120℃、2時間熱処理を行った。熱処理後の膜厚は400 Åであり、紫外分光スペクトルによつて、P P V構造が完全には形成されず、一部中間体構造が残っていることを確認した。さらに、その上に銅薄膜1と同様にしてAl電極を堆積して、素子を完成させた。

作製した2層構造素子に、電圧10Vを印加したところ150 A/cm<sup>2</sup>の電流密度で、輝度6.8cd/m<sup>2</sup>の黄色の発光が観察された。発光スペクトルのピーク波長は550nmで、P P V薄膜の発光のスペクトルと一致していた。

#### 4. 図面の簡単な説明

図1図は本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一実施例の概略的な断面構造を示す図である。

1……増利基板、2……透明電極、3……発光層、4……電極

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**